

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3338340 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:  
**C07 C 27/24**  
C 07 C 47/02  
C 07 C 31/125

⑳ Aktenzeichen: P 33 38 340.5  
㉑ Anmeldetag: 21. 10. 83  
㉒ Offenlegungstag: 3. 5. 84

DE 3338340 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
21.10.82 JP P184858-82 24.11.82 JP P205623-82

⑦1 Anmelder:  
Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:  
Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Tano, Kazuo, Yokohama, Kanagawa, JP; Sato,  
Keiichi, Kawasaki, Kanagawa, JP; Okoshi, Toru,  
Yokohama, Kanagawa, JP

⑤4 Hydroformylierungsverfahren

Das beschriebene Hydroformylierungsverfahren umfaßt die Hydroformylierung einer olefinischen Verbindung durch Umsetzung derselben mit Wassergas in einer Katalysatorlösung mit einem Gehalt an Rhodium und einem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung; die Zugabe einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung zu dem Reaktionsgemisch, gefolgt von einer Destillation zur Abtrennung eines das Hydroformylierungsprodukt enthaltenden Destillats von einem hochsiedenden Rückstand mit einem Gehalt an Rhodium; die Oxidation des hochsiedenden Rückstands zur gleichen Zeit wie oder anschließend an die Destillation, zur Überführung der organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung in deren Oxid; und die Rückführung des oxidierten Rückstands in die Hydroformylierungsreaktionszone.

BEST AVAILABLE COPY

DE 3338340 A1

## Patentansprüche

1. Hydroformylierungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man eine olefinische Verbindung hydroformyliert durch Umsetzung derselben mit Wassergas in einer Katalysatorlösung mit einem Gehalt an Rhodium und einem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung; dem Reaktionsgemisch eine organische, dreiwertige Phosphorverbindung zusetzt, gefolgt von einer Destillation zur Abtrennung eines das Hydroformylierungsprodukt enthaltenden Destillats von einem hochsiedenden Rückstand mit einem Gehalt an Rhodium; den hochsiedenden Rückstand entweder zur gleichen Zeit wie oder anschließend an die Destillation oxidiert, um die organische, dreiwertige Phosphorverbindung in deren Oxid umzuwandeln; und den oxidierten Rückstand in die Hydroformylierungsreaktionszone im Kreislauf zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation in Gegenwart von molekularem Sauerstoff durchgeführt wird, um den hochsiedenden Rückstand zu oxidieren und die organische, dreiwertige Phosphorverbindung in deren Oxid umzuwandeln.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der durch die Destillation erhaltene, hochsiedende Rückstand in Gegenwart von molekularem Sauerstoff oxidiert wird, um die organische, dreiwertige Phosphorverbindung in deren Oxid umzuwandeln.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man dem durch die Hydroformylierungsreaktion erhaltenen Reaktionsgemisch die

21.10.55

3338340

~~20~~

2.

organische, dreiwertige Phosphorverbindung zusetzt zur Schaffung einer Konzentration an dreiwertigen Phosphoratomen von 1 bis 20 Atomen/Atom Rhodium in dem Gemisch.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der olefinischen Verbindung um ein verzweigtes, internes Olefin oder ein Gemisch, welches hauptsächlich aus verzweigten, internen Olefinen besteht, handelt.

21.10.83

3338340

3.

1A-4371  
(MC-187)

MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

Tokyo, Japan

---

### Hydroformylierungsverfahren

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Hydroformylierungsverfahren. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Hydroformylierung einer olefinischen Verbindung, bei dem ein Rhodium-Katalysator, welcher mit einer organischen Phosphorverbindung modifiziert ist, in einem für die Hydroformylierungsreaktion katalytisch aktiven Zustand im Kreislauf geführt wird.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung eines Aldehyds oder eines Alkohols als dessen Hydrierungsprodukt

durch Umsetzung einer olefinischen Verbindung mit Wassergas in Gegenwart eines Katalysators ist das sog. Hydroformylierungsverfahren. Als Katalysatoren werden dabei herkömmlicherweise ein Carbonylkomplex des Kobalts oder Rhodiums verwendet. Bekanntermaßen kann beim Einsatz eines Rhodiumcarbonyls eine besonders hohe katalytische Aktivität und eine hohe Selektivität hinsichtlich des Aldehyds erzielt werden. Das Rhodiumcarbonyl ist jedoch instabil, und es wird daher gebräuchlicherweise ein Rhodiumcarbonyl eingesetzt, welches mit einem Liganden modifiziert ist, der z.B. Phosphor, Arsen oder Antimon enthält. Als ein derartiger Ligand wird ein organisches Phosphin, wie Triphenylphosphin, bevorzugt verwendet. Es ist jedoch ebenfalls bekannt, daß ein Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung verwendet werden kann. Speziell bei der Hydroformylierung von verzweigten, olefinischen Verbindungen zeigt ein Rhodium-Katalysator, welcher mit einem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung modifiziert ist, eine hohe katalytische Aktivität. Der mit dem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung modifizierte Rhodium-Katalysator ist jedoch relativ instabil. Folglich unterliegt der Katalysator einer Zersetzung, wenn die Reaktionsmischung mit einem Gehalt dieses Katalysators der Destillation unterworfen wird, um den gebildeten Aldehyd oder Alkohol abzudestillieren. Dabei fällt Rhodium aus. Bei der Hydroformylierungsreaktion unter Verwendung eines mit einem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung modifizierten Rhodium-Katalysators war es daher erforderlich, zunächst den Rhodium-Katalysator in dem Reaktionsgemisch zu zersetzen und das Rhodium in Form des Metalls oder

011083

3338340

5  
3

einer unlöslichen Verbindung abzutrennen und nachfolgend das Reaktionsgemisch zur Isolierung des Produktes der Destillation zu unterwerfen.

Im Gegensatz zu einem solchen herkömmlichen Verfahren wird mit der vorliegenden Erfindung ein Verfahren geschaffen, bei dem ein mit einem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung modifizierter Rhodium-Katalysator in einem katalytisch aktiven Zustand aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und zur Wiederverwendung im Kreislauf geführt wird.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur industriell vorteilhaften Durchführung einer Hydroformylierungsreaktion einer olefinischen Verbindung zu schaffen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines industriell vorteilhaften Verfahrens, bei dem eine olefinische Verbindung in einer Katalysatorlösung mit einem Gehalt an Rhodium und einem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung hydroformyliert wird.

Es ist ferner Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, bei dem ein mit einem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung modifizierter Rhodium-Katalysator in einem katalytisch aktiven Zustand aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und für die Hydroformylierungsreaktion der olefinischen Verbindung im Kreislauf zurückgeführt wird.

Diese Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren gelöst. Das Verfahren umfaßt die Hydroformylierung einer olefinischen Verbin-

21.11.55  
6

3338340

derung durch Umsetzung derselben mit Wassergas in einer Katalysatorlösung, enthaltend Rhodium und ein Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung; Zugabe einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung zu dem Reaktionsgemisch, gefolgt von einer Destillation zur Abtrennung eines das Hydroformylierungsprodukt enthaltenden Destillats von einem Rhodium enthaltenden, hochsiedenden Rückstand; Oxidation des hochsiedenden Rückstands zur gleichen Zeit wie oder anschließend an die Destillation zur Überführung der organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung in deren Oxid; und Rückführung des oxidierten Rückstands in die Reaktionszone der Hydroformylierung.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert.

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit einer Hydroformylierungsreaktion einer olefinischen Verbindung, wobei ein Rhodium-Katalysator, welcher mit einem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung modifiziert ist, in einem katalytisch aktiven Zustand aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird und zur Wiederverwendung in die Reaktionszone der Hydroformylierung im Kreislauf zurückgeführt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die erste Stufe der Hydroformylierungsreaktion durchgeführt gemäß einem herkömmlichen, an sich bekannten Verfahren. Die Umsetzung wird im allgemeinen durchgeführt, indem man eine olefinische Verbindung und Wassergas in eine Katalysatorlösung einspeist, bei der es sich um eine Lösung handelt, die aus einer nachfolgenden Reaktionsstufe im Kreislauf zurückgeführt wurde und welche

Rhodium und ein Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung enthält. Es ist selbstverständlich möglich, je nach Erfordernis des Falles, zusätzliche Mengen des Katalysators oder des Lösungsmittels zuzusetzen. Der Katalysator kann in der Reaktionszone hergestellt werden, indem man eine Rhodiumverbindung und ein Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung in die Reaktionszone der Hydroformylierung einspeist. Vorzugsweise wird jedoch die Rhodiumverbindung und das Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung zuvor in einem Lösungsmittel vermischt und es wird Kohlenmonoxid eingeleitet, um einen aktiven Rhodium-Katalysator zu erhalten, welcher anschließend dem Reaktionssystem zugesetzt wird.

Als Rhodiumverbindung für die Herstellung des Katalysators seien erwähnt ein anorganisches Säuresalz, wie Rhodiumnitrat oder Rhodiumsulfat; ein organisches Säuresalz, wie Rhodiumacetat, Natriumrhodiumoxalat oder Kaliumrhodiummalat; sowie ein Amin-Komplexsalz, wie  $(\text{RhL}_6)\text{X}_3$ ,  $(\text{RhL}_5\text{H}_2\text{O})\text{X}_3$ ,  $[\text{RhL}_5(\text{OH})]\text{X}_2$ ,  $[\text{RhL}_5(\text{NO}_2)]\text{X}_2$  oder  $[\text{Rh}(\text{Py})_3(\text{NO}_3)_2]$ , wobei X für  $-\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $1/2(\text{SO}_4^{2-})$  steht, L für  $\text{NH}_3$  steht und Py für Pyridin steht. Unter diesen werden bevorzugt Rhodiumnitrat und Rhodiumacetat verwendet. Ferner kann als obige Rhodiumverbindung ein Cyclooctadien-Komplex gemäß der allgemeinen Formel  $[\text{Rh}(\text{RCOO})(\text{COD})]_2$ , wobei R für eine Alkyl- oder Arylgruppe steht, welche durch Halogen substituiert sein kann, und COD für 1,5-Cyclooctadien steht, ebenfalls verwendet werden. Als Komplexe gemäß der allgemeinen Formel  $[\text{Rh}(\text{RCOO})(\text{COD})]_2$  seien erwähnt Verbindungen, bei denen R eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe, wie eine Phenylgruppe ist, welche durch Halo-



21.10.88

3338340

~~-6-~~  
8.

gen substituiert sein können z.B.  $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ ,  
 $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})(\text{COD})]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})(\text{COD})]_2$ ,  
 $[\text{Rh}(\text{CF}_3\text{COO})(\text{COD})]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{F}_5\text{COO})(\text{COD})]_2$  und  
 $[\text{Rh}(\text{CH}_2\text{ClCOO})(\text{COD})]_2$ . Insbesondere bevorzugt ist eine  
Verbindung, bei der R eine Methylgruppe ist. Falls  
ein Cyclooctadien-Komplex als Rhodiumverbindung ver-  
wendet wird, ist ein Katalysator mit einer besonders  
hohen katalytischen Aktivität und Stabilität erhält-  
lich, indem man den Komplex vor seinem Einsatz als  
Katalysator bei der Umsetzung zunächst mit Kohlenmon-  
oxid oder einem Kohlenmonoxid enthaltenden Gas behan-  
delt. Bei der Behandlung mit Kohlenmonoxid oder einem  
Kohlenmonoxid enthaltenden Gas ist es allgemein üb-  
lich, ein Verfahren anzuwenden, bei dem die Rhodium-  
verbindung in dem Lösungsmittel für die Hydroformy-  
lierungsreaktion ausgelöst oder suspendiert wird und  
das Kohlenmonoxid oder ein Kohlenmonoxid enthaltendes  
Gas in die Lösung oder Suspension eingeblasen wird.

Die Bedingungen der Behandlung werden im allgemeinen  
ausgewählt in derartigen Bereichen, daß der Kohlen-  
monoxid-Partialdruck von 1 bis 200  $\text{kg/cm}^2$ , vorzugs-  
weise von 1 bis 10  $\text{kg/cm}^2$ , beträgt, die Temperatur  
bei 10 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 150°C, liegt  
und die Behandlungszeit 1 bis 100 Minuten, vorzugs-  
weise 2 bis 50 Minuten, beträgt.

Das Kohlenmonoxid kann mit einem Inertgas, wie Stick-  
stoff, verdünnt sein. Ferner kann Wassergas verwendet  
werden. Von besonderem Vorteil ist es, daß die Be-  
handlung mittels Wassergas durchgeführt werden kann,  
da Wassergas eines der Ausgangsmaterialien für die  
Hydroformylierungsreaktion darstellt. Unter dem Ge-

sichtspunkt der Wirtschaftlichkeit und der Stabilität des Rhodiums ist es bevorzugt, daß die Behandlung mittels Wassergas bei einer tieferen Temperatur unter einem geringeren Druck durchgeführt wird als die entsprechenden Bedingungen für die Hydroformylierungsreaktion, welche nachfolgend erläutert werden. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid kann das gleiche sein wie im Falle des Einsatzes für die Hydroformylierungsreaktion, welches nachfolgend noch erläutert wird. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis  $H_2/CO$  von 1/2 bis 5/1.

Ein Rührtank oder ein Schäumerturm kann als Vorrichtung zur Behandlung mit Kohlenmonoxid oder einem Kohlenmonoxid enthaltenden Gas verwendet werden. Noch einfacher kann jedoch ein System eingesetzt werden, bei dem eine Lösung mit einem Gehalt der Rhodiumverbindung durch ein Rohr geleitet wird, und zwar zusammen mit Kohlenmonoxid in einem Zustand der Gas-Flüssig-Mischung.

Als Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung können verwendet werden ein Arylphosphinoxid, wie Triphenylphosphinoxid, Tritolylphosphinoxid oder Trianisylphosphinoxid; ein Alkylphosphinoxid, wie Tributylphosphinoxid oder Trioctylphosphinoxid; oder ein Alkylarylphosphinoxid, das sowohl Alkyl- als auch Arylgruppen enthält. Ferner kann man ein Arylphosphitoxid, wie Triphenylphosphitoxid oder Tritolylphosphitoxid; ein Alkylphosphitoxid, wie Triethylphosphitoxid, Tripropylphosphitoxid oder Tributylphosphitoxid; oder ein Alkylarylphosphitoxid, das sowohl Alkyl- als auch Arylgruppen enthält, verwenden. Wei-

~~8~~  
10.

terhin ist es möglich, ein Oxid eines mehrzähligen Ligand-Phosphins zu verwenden, wie Diphenylphosphino-methandioxid, Diphenylphosphinoethandioxid, Diphenylphosphinobutandioxid, 1,2-Bis-(diphenylphosphino-methyl)-cyclobutandioxid oder 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis-(diphenylphosphino)-butandioxid.

Ein solches Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung wird vorzugsweise in einer derartigen Menge verwendet, daß Phosphor in Form eines Oxids in der Hydroformylierungsreaktionszone in einer Konzentration von 10 bis 50 Atomen/Atom Rhodium vorliegt. Falls die Menge an Phosphor in der Form eines Oxids zu gering ist, neigt die Stabilität des Katalysators dazu abzunehmen. Falls andererseits der Phosphorgehalt zu hoch ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung geringer.

Falls ein aktiver Katalysator zunächst aus der Rhodiumverbindung und dem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung hergestellt wird, können beide Materialien in dem oben erwähnten Verhältnis vermischt werden und dann mit Kohlenmonoxid behandelt werden. Die Behandlungsbedingungen können je nach Wunsch ausgewählt werden, und zwar in derartigen Bereichen, daß der Kohlenmonoxid-Partialdruck 1 bis 200 kg/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 1 bis 10 kg/cm<sup>2</sup>, die Temperatur 10 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 150°C, und die Behandlungszeit 1 bis 100 Minuten, vorzugsweise 2 bis 50 Minuten, beträgt. In diesem Fall ist es bevorzugt, Kohlenmonoxid zu verwenden, das im wesentlichen keinen Wasserstoff enthält.

21.10.63

3338340

~~9~~  
11.

Die Katalysatorkonzentration in der Reaktionszone beträgt im allgemeinen 1 bis 500 mg/l, vorzugsweise 2 bis 100 mg/l, als Rhodium.

Als olefinische Verbindung zur Verwendung bei der Hydroformylierungsreaktion seien erwähnt - zusätzlich zu einem geradkettigen  $\alpha$ -Olefin, wie Ethylen, Propylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1, Octen-1 oder Decen-1 - ein geradkettiges, internes Olefin, wie Buten-2, Penten-2, Hexen-2, Hexen-3, Octen-2 oder Octen-3; ein verzweigtes  $\alpha$ -Olefin, wie Isobutylen, 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 3-Methylhexen-1, 2-Methylhepten-1, 3-Methylhepten-1 oder 4-Methylhepten-1; ein multiverzweigtes  $\alpha$ -Olefin, wie 2,3-Dimethylbuten-1, 2,3-Dimethylpenten-1, 2,4-Dimethylpenten-1, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1 oder 3,4-Dimethylhexen-1; sowie Doppelbindungsisomere derselben.

Es kann auch ein Gemisch von Isomeren verwendet werden, wie Dimere oder Tetramere von z.B. Propylen, Buten oder Isobutylen oder ein Olefin mit einem Substituenten, wie Allylalkohol, Acroleinacetal, Vinylacetat, Styrol oder ein Alkylvinylether. Die vorliegende Erfindung ist insbesondere vorteilhaft bei Anwendung auf die Hydroformylierung einer Mischung von Isomeren, wie Dimeren bis Tetrameren von z.B. Propylen, Buten oder Isobutylen. Bei diesen Materialien handelt es sich um verzweigte, interne Olefine oder Mischungen, welche im wesentlichen zusammengesetzt sind aus verzweigten, internen Olefinen und welche mit dem Rhodiumkatalysator, welcher mit einem organischen Phosphin modifiziert ist, kaum hydro-

21.10.66

3338340

- 10 -

12

formyliert werden können. Im Gegensatz zu dem Fall der Verwendung des mit einem organischen Phosphin modifizierten Rhodiumkatalysators kann die Umsetzung gemäß der vorliegenden Erfindung selbst dann leicht durchgeführt werden, wenn derartige Mischungen von Isomeren als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden.

Bei der vorliegenden Erfindung wird eine Lösung mit einem Gehalt an Rhodium und einem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung, welche aus einer nachfolgenden Reaktionsstufe im Kreislauf zurückgeführt wurde, als Reaktionsmedium verwendet. Es kann jedoch auch ein zusätzliches Lösungsmittel verwendet werden. Als Lösungsmittel kommen beliebige, zweckentsprechende Lösungsmittel in Betracht, vorausgesetzt, daß sie den Katalysator auflösen können und die Umsetzung nicht nachteilig beeinflussen. Beispielsweise können verwendet werden ein aromatischer Kohlenwasserstoff, wie Benzol, Toluol, Xylol oder Dodecylbenzol; ein alicyclischer Kohlenwasserstoff, wie Cyclohexan; ein Ether, wie Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykol-diethylether, Triethylenglykol-dimethylether oder Tetrahydrofuran; oder ein Ester, wie Diethylphthalat oder Dioctylphthalat. Es kann ferner auch ein Aldehyd oder Alkohol, welcher durch die Hydroformylierungsreaktion gebildet wurde, als Lösungsmittel verwendet werden.

Im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist es bevorzugt, daß die Reaktionstemperatur höher ist. Bei einer zu hohen Reaktionstemperatur besteht jedoch die Gefahr einer Zersetzung des Katalysators. Folglich ist es im allgemeinen bevorzugt, die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 170°C und insbesondere von 100 bis 150°C durchzuführen.

21.10.83

3338340

~~-11-~~  
-13-

Bei dem Wassergas ist es bevorzugt, daß das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 1/5 bis 5/1, insbesondere von 1/2 bis 2/1, beträgt. Der Partialdruck des Wassergases beträgt vorzugsweise 20 bis 500 kg/cm<sup>2</sup>, insbesondere 50 bis 300 kg/cm<sup>2</sup>.

Die Umsetzung kann in einem kontinuierlichen System oder in einem Chargensystem durchgeführt werden.

Der durch die Hydroformylierungsreaktion erhaltenen Reaktionsmischung wird eine organische, dreiwertige Phosphorverbindung zugesetzt, und anschließend wird das Gemisch der Destillation unterworfen, um einen durch die Reaktion gebildeten Aldehyd oder Alkohol abzudestillieren.

Als organische, dreiwertige Phosphorverbindung können verwendet werden ein Arylphosphin, wie Triphenylphosphin, Tritolylphosphin oder Trianisylphosphin; ein Alkylphosphin, wie Tributylphosphin oder Trioctylphosphin; oder ein Alkylarylphosphin mit sowohl Alkyl- als auch Arylgruppen. Weiterhin kann man einsetzen ein Arylphosphit, wie Triphenylphosphit oder Tritolylphosphit; ein Alkylphosphit, wie Triethylphosphit, Tripropylphosphit oder Tributylphosphit; oder ein Alkylarylphosphit mit sowohl Alkyl- als auch Arylgruppen. Ferner ist es möglich, ein vielzähniges Ligand-Phosphin zu verwenden, wie Diphenylphosphinomethan, Diphenylphosphinoethan, Diphenylphosphinobutan, 1,2-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-cyclobutan oder 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis-(diphenylphosphino)-butan.

Als organische, dreiwertige Verbindung wird eine solche bevorzugt, welche dem Oxid einer organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung entspricht, das in der Katalysatorlösung für die Hydroformylierungsreaktion vorliegt. Im allgemeinen werden Triphenylphosphin oder Tributylphosphin verwendet. Die organische, dreiwertige Phosphorverbindung führt zu einer Koordination mit dem Rhodiumkatalysator in dem Reaktionsgemisch und dient somit im Sinne einer Stabilisierung des Rhodiumkatalysators. Die organische, dreiwertige Phosphorverbindung wird in einer solchen Menge zugesetzt, daß der Phosphor in einem dreiwertigen Zustand mindestens 1 Atom/Atom Rhodium ausmacht. Bei Zusatz einer großen Menge an organischer, dreiwertiger Phosphorverbindung nimmt die Stabilität des Katalysators jedoch nicht notwendigerweise proportional der zugesetzten Menge zu. Daher wird die Phosphorverbindung im allgemeinen in einer derartigen Menge zugesetzt, daß der Phosphor in dem dreiwertigen Zustand von 1 bis 100 Atome und vorzugsweise 1 bis 20 Atome/Atom Rhodium ausmacht.

Die auf diese Weise mit der organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung versetzte Hydroformylierungsreaktionsmischung wird auf herkömmliche Weise einer Destillation unterworfen. Dabei wird ein Destillat mit einem niederen Siedepunkt, wie ein Aldehyd oder ein Alkohol, von dem hochsiedenden Rückstand mit einem Gehalt an Rhodium getrennt. Der Rhodiumkatalysator in dem Reaktionsgemisch wird durch die organische, dreiwertige Phosphorverbindung stabilisiert, und es kann folglich ein beliebiges Destillationssystem angewendet werden, z.B. eine Flashdestillation, eine De-

21.10.88

3338340

15.  
-43-

stillation unter Normaldruck, eine Destillation unter verringertem Druck oder eine Kombination dieser Verfahren. Die Destillationstemperatur ist vorzugsweise nicht höher als  $200^{\circ}\text{C}$ , und sie beträgt insbesondere 25 bis  $150^{\circ}\text{C}$ .

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der hochsiedende Rückstand zur gleichen Zeit wie oder anschließend an die Destillation oxidiert, um die organische, dreiwertige Phosphorverbindung in deren Oxid zu überführen.

Um den hochsiedenden Rückstand zur Überführung der organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung in deren Oxid zum Zeitpunkt der Destillation zu oxidieren, kann die Destillation in Gegenwart von molekularem Sauerstoff, z. B. in dem Destillationsturm, durchgeführt werden. Im allgemeinen wird die Destillation jedoch durchgeführt, indem man eine geringe Menge Luft in den Destillationsturm einleitet. Dabei kann die Destillation und die Oxidation der organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung zur gleichen Zeit durchgeführt werden. Beispielsweise tritt im Falle eines unter vermindertem Druck betriebenen Destillationsturms eine gewisse Menge Luft gewöhnlich ohnehin ein und die Oxidation der organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung läuft selbst mit einer derartigen geringen Menge an eintretender Luft ab. Falls die Oxidation in dem Turm nicht in ausreichendem Maße abläuft, kann der aus dem Sumpf des Turms abgelassene, hochsiedende Rückstand einer weiteren Oxidation unterworfen werden, und zwar auf die folgende Weise.



Zur Überführung der organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung in deren Oxid durch Oxidation des hochsiedenden Rückstandes im Anschluß an das Destillationsverfahren kann die Oxidationsbehandlung in Gegenwart von molekularem Sauerstoff oder einem Peroxid auf herkömmliche Weise durchgeführt werden. Im Falle der Oxidation des hochsiedenden Rückstands in Gegenwart von molekularem Sauerstoff kann die Oxidation im allgemeinen durchgeführt werden, indem man Luft in den hochsiedenden Rückstand unter Atmosphärendruck einbläst. Die Oxidationsbedingungen werden in zweckentsprechender Weise ausgewählt, und zwar in solchen Bereichen, daß die Temperatur von Zimmertemperatur bis 200°C, vorzugsweise von Zimmertemperatur bis 150°C, und die Oxidationszeit von 1 Minute bis 5 Stunden, vorzugsweise von 5 Minuten bis 2 Stunden, beträgt.

Im Falle der Oxidation des hochsiedenden Rückstands in Gegenwart eines Peroxids wird der Rückstand zusammen mit dem Peroxid in die Reaktionszone der Hydroformylierung zurückgeführt. Als brauchbares Peroxid für diesen Zweck sei erwähnt ein organisches Peroxid, wie Benzoylperoxid, t-Butylperoxid oder Lauroylperoxid; sowie ein anorganisches Peroxid, wie Wasserstoffperoxid. Es ist bevorzugt, ein organisches Peroxid zu verwenden, das durch Luftoxidation eines Olefins erhalten wurde, insbesondere einer olefinischen Verbindung, welche als Rohmaterial bei der Hydroformylierung eingesetzt wird. Beim Einblasen von Luft in die als Rohmaterial verwendete, olefinische Verbindung wird nämlich ein Teil der olefinischen Verbindung in ein Peroxid umgewandelt, und es ist bevorzugt, die mit Luft behandelte, olefinische Verbindung mit einem Gehalt des Peroxids der Hydroformylierungsreaktionszone zusammen mit dem hochsiedenden

21.10.63  
17.  
15

3338340

Rückstand mit einem Gehalt an Rhodium zuzuführen.

Die oben beschriebene Oxidationsbehandlung bezweckt eine Überführung der organischen, dreiwertigen Phosphorverbindung, welche in dem hochsiedenden Rückstand enthalten ist, in das entsprechende Oxid. Es ist jedoch nicht erforderlich, die organische, dreiwertige Phosphorverbindung vollständig in das korrespondierende Oxid zu überführen. Bei Untersuchungen der Erfinder wurde festgestellt, daß die organische, dreiwertige Phosphorverbindung in einem freien Zustand leicht in das entsprechende Oxid oxidiert wird, jedoch die mit Rhodium koordinierte, organische Phosphorverbindung kaum oxidiert wird. Unter den mit Rhodium koordinierten, organischen Phosphorverbindungen wird insbesondere die letzte äußerst schwer oxidiert. Es wird angenommen, daß aufgrund der Tatsache, daß diese letzte Phosphorverbindung mit dem Rhodium koordiniert bleibt, ohne oxidiert zu werden, der Katalysator selbst in Abwesenheit von Kohlenmonoxid stabil bleibt und keinen Zersetzungserscheinungen unterliegt. Ferner wird angenommen, daß bei der Rückführung des der Oxidationsbehandlung unterworfenen, hochsiedenden Rückstands in die Hydroformylierungsreaktionszone diese nichtoxidierte, organische Phosphorverbindung allmählich das Dissoziationsgleichgewicht erreicht. Dabei wird die Verbindung vom Rhodium befreit und kann nun durch den Sauerstoff, welcher in äußerst geringen Mengen als Verunreinigung vorliegt, in das Oxid überführt werden.

Der durch Oxidation behandelte, hochsiedende Rückstand wird in die Reaktionszone der Hydroformylierungsreaktion zurückgeführt und als Katalysatorlösung oder als Teil derselben wiederverwendet. Es sei ferner erwähnt, daß

sich in diesem Rückstand hochsiedende Nebenprodukte und Phosphorverbindungen, welche durch Nebenreaktionen gebildet wurden, ansammeln können. Folglich ist es bevorzugt, einen Teil derselben kontinuierlich oder intermittierend aus der Reaktionszone abzulassen, um ihre Konzentration in der Reaktionszone konstant zu halten.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann der Rhodiumkatalysator in einem aktiven Zustand, und zwar aufgelöst in der Lösung, im Kreislauf zurückgeführt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, ohne daß irgendeine Beschränkung der Erfindung durch die speziellen Beispiele beabsichtigt ist.

### Beispiel 1

In einen SUS-316 Autoklaven vom Deckel- und Bodenrühr-  
Typ mit einer Innenkapazität von 500 ml werden 250 ml  
Butendimere (d.h. ein Gemisch von Doppelbindungs-Iso-  
meren, umfassend n-Octen, 3-Methylhepten und 3,4-Di-  
methylhexen), 15,8 g einer Methanollösung von Rhodium-  
acetat (d.h. 1,3 mg/g als Rhodiummetall) und 558 mg  
(d.h. das 10fache molare Verhältnis, bezogen auf das  
Rhodium) Triphenylphosphinoxid eingespeist. Der Auto-  
klav wird mit Stickstoffgas gespült. Das Stickstoffgas  
wird bis zu einem Druck von 20 kg/cm<sup>2</sup> Überdruck (Ü) einge-  
preßt und dann auf Atmosphärendruck abgelassen. Diese  
Operation wird dreimal wiederholt. Dann wird die Tempe-  
ratur auf 130°C gesteigert. Unmittelbar nach Erreichen  
einer Temperatur von 130°C wird Wassergas (H<sub>2</sub>/CO=1) un-  
ter Druck eingeleitet, um den Gesamtdruck auf ein  
Niveau von 200 kg/cm<sup>2</sup> Ü zu bringen. Die Umsetzung wird

21.10.83

3338340

49  
47

bei 130°C während 4 h durchgeführt. Während dieses Zeitraums wird Wassergas aus einem Akkumulator über eine Konstantdruck-Steuervorrichtung ergänzt, um das durch die Umsetzung verbrauchte Wassergas zu kompensieren. Der Autoklav wird dabei bei einem Druck von 200 kg/cm<sup>2</sup>U gehalten. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch mittels Gaschromatographie analysiert. Die Ausbeute an C<sub>9</sub>-Aldehyd beträgt 92% und die Ausbeute an C<sub>9</sub>-Alkohol 6%.

Zu 100 ml dieses Reaktionsgemisches werden 88 mg (d.h. das 5fache molare Verhältnis, bezogen auf das Rhodium) Triphenylphosphin zugesetzt, und während man den Eintritt von Luft gestattet, wird das Gemisch unter verringertem Druck von 10 mmHg bei 130°C destilliert. Es werden 87 ml eines Destillats erhalten. Der Destillationsrückstand wird einer Oxidationsbehandlung unterworfen, und zwar indem man ihn in einer Luftatmosphäre unter Atmosphärendruck 2 h bei 140°C aufbewahrt.

In einen SUS-316 Autoklaven vom Deckel- und Bodenrühr-Typ mit einer Innenkapazität von 200 ml werden 50 ml Butendimere eingefüllt und der oben erwähnte, durch Oxidation behandelte Destillationsrückstand wird zugegeben, um die Rhodiumkonzentration auf 10 mg/l zu bringen. Stickstoffgas wird in den Autoklaven eingeleitet, um den Druck auf 20 kg/cm<sup>2</sup>U zu bringen. Dann wird auf Atmosphärendruck abgelassen. Diese Operation wird dreimal wiederholt und dann wird die Temperatur auf 130°C gesteigert. Unmittelbar nachdem die Temperatur 130°C erreicht hat, wird Wassergas unter Druck eingespeist, und zwar zur Schaffung eines Gesamtdrucks von 200 kg/cm<sup>2</sup>U. Die Umsetzung wird 4 h bei 130°C durchgeführt. Während dieser Periode wird Wassergas aus einem Akkumu-

21.10.88

3338340

~~-18-~~  
-20-

lator über eine Konstantdruck-Steuervorrichtung ergänzt, um das durch die Reaktion verbrauchte Wassergas zu kompensieren. Der Autoklav wird dabei unter einem Druck von  $200 \text{ kg/cm}^2$  gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mittels Gaschromatographie analysiert. Die Ausbeute an  $\text{C}_9$ -Aldehyd beträgt 89% und diejenige an  $\text{C}_9$ -Alkohol 2%.

#### Vergleichsbeispiel 1

Zu 100 ml der Reaktionsmischung, welche im ersten Schritt des Verfahrens des Beispiels 1 erhalten wurde, werden 88 mg (d.h. das 5fache des molaren Verhältnisses, bezogen auf das Rhodium) Triphenylphosphin gegeben. Das Gemisch wird unter einem reduzierten Druck von 10 mmHg in einer Stickstoffgasatmosphäre bei  $130^\circ\text{C}$  destilliert. Dabei werden 87 ml eines Destillats erhalten. Der Destillationsrückstand wird für die Hydroformylierungsreaktion verwendet, und zwar unter den gleichen Bedingungen wie bei dem letzteren Verfahrensschritt von Beispiel 1. Die Ausbeute an  $\text{C}_9$ -Aldehyd beträgt 42% und diejenige an  $\text{C}_9$ -Alkohol 9%.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**